



TITLE:

Synthesis and characterization of transition metal oxides and oxyhydrides using epitaxial thin films deposition(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Bouilly, Guillaume Jacques

CITATION:

Bouilly, Guillaume Jacques. Synthesis and characterization of transition metal oxides and oxyhydrides using epitaxial thin films deposition. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-05-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19187>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016-04-17に公開; 許諾条件により要旨は2015-08-25に公開; Chapter 1: Reproduced with permission from J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (21), pp 8782–8785 Copyright © 2012 American Chemical Society

京都大学	博士（工学）	氏名	Bouilly Guillaume Jacques
論文題目	Synthesis and characterization of transition metal oxides and oxyhydrides using epitaxial thin films deposition (エピタキシャル薄膜堆積を使った遷移金属酸化物と酸水素化物の合成と特性評価)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>The use of solid state metal hydrides as reagents for topochemical reductions has allowed the discovery of new oxygen-deficient transition metal oxides and oxyhydrides with unexpected structures and functionalities. Nevertheless, the motivation to investigate physical properties in these compounds is often limited in bulk systems due to extrinsic factors such as low crystallinity or grain boundaries. To overcome these limitations, epitaxial thin films, as an alternative to polycrystalline powder, offer a unique method to probe the intrinsic nature of some mechanisms such as electronic and ionic conductivity. In addition, the variety of single-crystal materials which are now commercially available for substrate applications allows the control of epitaxial thin film orientation and also provides the opportunity to apply a strong bi-axial pressure in different crystallographic directions. This type of “strain engineering” is effective to modify the reactivity and the structure of materials obtained by topochemical reactions with metal hydrides.</p> <p>In this thesis, we focus on the hydride reduction of various materials using bulk powders and epitaxial thin films. In particular, the use of thin films permits the development of structural features and the investigation of physical properties for new compounds which are not accessible in bulk. The metastability of oxyhydrides obtained by topochemical reactions hampered the possibility to sinter pellets at high temperature and therefore, transport measurements with powder samples involve important contribution of grain boundaries. Thin films help us to probe the intrinsic nature of electronic conductivity and the biaxial pressure induced by the substrate is also an invaluable tool for tuning mixed-anion materials.</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	Bouilly Guillaume Jacques
<p>In Chapter 1, the topochemical reduction of the solid solution $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 0.8$) with use of CaH_2 has been performed. This reaction, which is not effective with neither $x = 0$ (NdCoO_3) or $x = 1$ (SrCoO_3), yields $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_2$. The structure of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_2$ is unusual for perovskite materials and reveals a three dimensional network of cobalt centers in 4-fold coordination. The magnetic moment in this compound, deduced from Rietveld refinement of neutron powder diffraction, indicates that all cobalt ions are in high-spin configuration, which favors the tetrahedral geometry for CoO_4 polyhedra due to the small crystal field splitting energy in this electronic configuration for $d8 \text{ Co}^+$ and $d7 \text{ Co}^{2+}$ cations.</p> <p>In Chapter 2, we report the influence of orientation and strain-induced pressure on the topochemical transformation for epitaxial thin films of the $n = 1$ Ruddlesden-Popper perovskite phase LaSrCoO_4. The use of a single crystal substrate of LaSrAlO_4 with 001 and 100 orientations provides the control of anionic distribution in $\text{LaSrCoO}_3\text{H}_{0.7}$ and we present the synthesis of a new tetragonal structure with anion disorder which is inaccessible without epitaxial thin films.</p> <p>In Chapter 3, the preparation and the characterization of the oxyhydrides $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) in epitaxial thin film form are obtained with CaH_2 treatment of the oxide precursor films. These films show large concentration of hydride species in the perovskite lattice (up to $4.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ for $\text{A} = \text{Sr}$, i.e. $\text{SrTiO}_{2.75}\text{H}_{0.25}$) accompanied with metallic conductivity, instead of the semiconducting nature observed in bulk. Hall effect measurements show that the carrier concentration is in relatively good agreement with the H^- ions concentration, indicating that most of the carriers are activated, unlike oxygen-deficient $\text{ATiO}_{3-\delta}$.</p> <p>In Chapter 4, a systematic study of the evolution of the electrical properties of BaTiO_3 and SrTiO_3 as a function of hydride ion insertion is proposed. The evolution of the electrical resistivity against temperature as a function of the stoichiometry in $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) (with x varying between 0.14 and 0.58 for $\text{A} = \text{Ba}$ and between 0.09 and 0.45 for $\text{A} = \text{Sr}$) is correlated, qualitatively and quantitatively, with other type of chemical doping such as Nb-doped or Sb-doped. $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$ exhibits metallic conductivity at much lower carrier concentration ($x = 0.05$) than $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x = 0.24$) due to the local cation off-centering attributed to the higher radius size of Ba^{2+}, yielding to a universal tendency of carrier injection in ATiO_3 titanates oxide with a</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Bouilly Guillaume Jacques
<p>perovskite structure.</p> <p>In Chapter 5, the synthesis of a new oxyhydride of EuTiO_3 and the physical properties of the new material are reported. Measurements on both bulk and thin film of $\text{EuTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x \leq 0.3$) show a ferromagnetic transition around 12 K and a metallic conductivity up to the Curie temperature, where a kink can be observed. The ferromagnetism in $\text{EuTiO}_{3-x}\text{H}_x$ can be explained by the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) interaction between the Eu^{2+} spins mediated by the itinerant Ti 3d electrons and the highest measured Curie temperature among doped-EuTiO_3 materials ($\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{TiO}_3$ ($R = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) or $\text{EuTiO}_{3-\delta}$) is attributed to the ability of hydride ions to induce carrier without diluting the network of magnetic ions nor introducing a large chemical disorder.</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、低温トポケミカル反応によって得られる遷移金属酸化物および酸水素化物の単結晶薄膜合成とその特性についてまとめたものである。論文は 2 部 5 章から成り、得られた成果の概要は以下の通りである。

第 1 部では、チタンを含む酸水素化物 $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の単結晶薄膜の合成とその特性の評価を行なった。これらの酸水素化物薄膜を、PLD によって育成した単結晶酸化物 ATiO_3 に対し、水素化カルシウムを用いた反応を施すことにより得た。電気抵抗測定の結果、A サイトの種類に関わらず、金属的な振舞い示すこと、すなわち、 H^- と O^{2-} の交換が電子ドーピングに極めて有効な手段であることを見出した。さらに、 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$ と $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の x 依存性を詳細に調べることによって、前者 ($\text{A} = \text{Sr}$) では少数キャリアドーピング ($x \sim 0.05$) により容易に金属化することができるのに対し、後者 ($\text{A} = \text{Ba}$) では、少数キャリアドーピング領域 ($x < 0.2$) では半導体的振舞いが見られることを示した。このような A サイトによる物性の違いは、これまで Ti サイト置換系でも知られていることから、アニオン、カチオン置換によらず普遍的な現象であることを示した。さらに、 $\text{EuTiO}_{3-x}\text{H}_x$ に RKKY 相互作用に由来する金属強磁性状態を見出し、その高い T_c の起源を明らかにした。

第 2 部では、コバルトを含む酸水素化物と酸化物の合成と構造に関して検討した。まず、配向の異なる LaSrCoO_4 単結晶薄膜を作製し、同様の方法で還元することによって、斜方晶、正方晶の異なる対称性をもつ酸水素化物薄膜 $\text{LaSrCoO}_{3.7}\text{H}_{0.7}$ を得ることに成功した。これは得られた薄膜のアニオン (O^{2-}/H^-) がそれぞれ秩序、無秩序状態であることを示唆している。つまり、基板のストレインによって、アニオンの秩序度制御が可能であることを示している。また、ペロブスカイト $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ の低温トポケミカル還元反応により、コバルトが +1.5 価の $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{CoO}_2$ を得ることに成功した。この新物質では、 CoO_4 鎖が弱く連結した独特の構造をもつこと、その特長に起因して、高い温度で磁気転移を示すことを明らかにした。

これらの結果は、トポタクティック反応によって得られたチタン、コバルト酸（水素）化物の興味深い構造や物性を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 4 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2015 年 8 月 25 日以降